Ueber die

Glucoside einiger Alkohole und Oxysäuren.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

von der

philosophischen Facultät

der

Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin

genehmigt und nebst den beigefügten Thesen

öffentlich zu verteidigen

am 12. Dezember 1894

von

Leo Beensch

aus Posen.

Opponenten:

Herr cand. phil. J. W. Fay.
» cand. phil. H. Künne.
» Dr. phil. P. Hunsalz.

Berlin 1894.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade)

Stallschreiberstr. 45-46.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535707_0080

Seiner lieben Mutter

in Dankbarkeit

gewidmet.

Einleitung.

Unter den älteren Versuchen, die Glucoside künstlich nachzubilden, sind namentlich die von A. Michael hervorzuheben, welchem es 1879 gelang, durch Einwirkung von Acetochlorhydrose auf alkoholisches Phenolkalium ein krystallisierbares »Phenolglucosid« und dann, indem er das Phenolat durch die Kaliumverbindung des Salicylaldehyds ersetzte, auf demselben Wege das Helicin darzustellen [1]). Letzteres konnte durch Natriumamalgam, sowie durch Zink und verdünnte Schwefelsäure in das Salicin übergeführt werden [2]) und damit war gleichzeitig die Synthese des Populins, das ein Benzoylderivat des Salicins darstellt, ermöglicht [3]). Auch das Methylarbutin wurde aus Acetochlorhydrose und der Kaliumverbindung des Methylhydrochinons dargestellt [4]).

Dieses von A. Michael aufgefundene Verfahren ist jedoch nur auf die Alkalisalze der Phenole anwendbar.

In jüngster Zeit hat nun E. Fischer in der Salzsäure ein ebenso einfaches, wie ausgezeichnetes Mittel gefunden, die Zuckerarten mit den Alkoholen und Säuren zu glucosidartigen Verbindungen zu vereinigen [5]). Diese Methode zeichnet sich durch ihre fast allgemeine Anwendbarkeit aus.

Sättigt man z. B. die alkoholische Lösung des Traubenzuckers mit gasförmiger Salzsäure, so hat das Gemisch nach einiger Zeit die Fähigkeit, Fehling'sche Lösung zu reduzieren, verloren und es lässt sich daraus ein krystallinischer Körper isolieren von der Zusammen-

[1]) Michael, Compt. rend. 89, 355; Ber. 1879, 2260.
[2]) Derselbe, Ber. 1882, 1922.
[3]) Schiff, Ann. 154, 5.
[4]) Michael, Ber. 1881, 2097 und Ref. 118.
[5]) E. Fischer, Berl. Ber. d. Acad. d. W. 36, 705; Ber. 1893, 2400.

setzung $C_6H_{11}O_6 . C_2H_5$. Die Reaktion verläuft dabei nach folgender Gleichung:

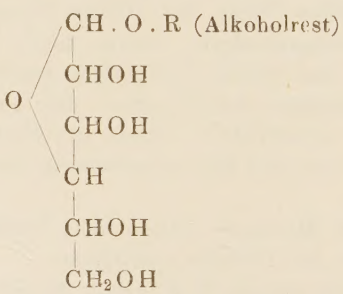
$$C_6H_{12}O_6 + C_2H_5 . OH = C_6H_{11}O_6 . C_2H_5 + H_2O.$$

Den Alkoholen analog verhalten sich die Oxysäuren. So geht z. B. Glycolsäure mit Traubenzucker unter geeigneten Bedingungen durch die Wirkung der Salzsäure nach folgender Gleichung zusammen:

$$C_6H_{12}O_6 + CH_2(OH) . CO_2H = C_6H_{11}O_6 . CH_2 . CO_2H + H_2O.$$

Das Verhalten der so gewonnenen Verbindungen stimmt im allgemeinen mit dem der natürlichen, im Pflanzenreiche so weit verbreiteten Glucoside überein.

Aus dem indifferenten Verhalten der künstlichen Glucoside gegen Phenylhydrazin hat E. Fischer den Schluss gezogen, dass die Aldehydgruppe des Zuckers in jenen Verbindungen nicht mehr enthalten sei. Da sich jedoch nur ein Molekül Alkohol unter Wasseraustritt an der Bildung betheiligt, so ist es ausgeschlossen, dass eine acetalartige Bindung vorliegt. E. Fischer giebt den Glucosiden folgende Konstitutionsformel:



Es hat sonach eine Alkoholgruppe des Zuckermoleküls an der Bildung einer Aethergruppe teilgenommen. Diese Formel kommt auch den anfangs erwähnten Derivaten der Phenole zu.

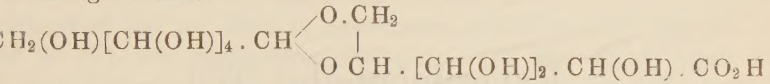
Ferner hält es E. Fischer für sehr wahrscheinlich, dass auch die komplizierteren Kohlenhydrate eine ähnliche Struktur besitzen wie die Alkoholglucoside.

Die Darstellung einer Anzahl solcher künstlicher Glucoside war das Ziel der vorliegenden Arbeit, welche auf Veranlassung des Hrn. Prof. E. Fischer unternommen wurde.

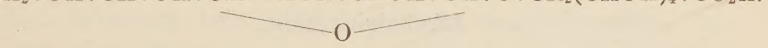
Neben den krystallisiert erhaltenen Alkoholglucosiden sind namentlich von Interesse die Verbindungen der Gluconsäure mit Glucose und Galactose wegen der nahen Beziehungen derselben zu den Hexobiosen. Nach dem Vorschlage von Hrn. Prof. E. Fischer sind für diese beiden Verbindungen die Namen Glucosido- und Galactosido-Glucon-

säure den Benennungen Gluconsäure-Glucosid, bezw. -Galactosid vorzuziehen, weil sie für die Bezeichnung der Salze und anderer Derivate bequemer sind.

Im Sinne der obigen Annahme liegt auch bei diesen Verbindungen eine glucosidartige Form vor. So kommt z. B. der Galactosido-Gluconsäure, ebenso dem Milchzucker, nicht die früher angenommene acetalartige Formel:



zu, sondern die Glucosidformel:



Die Glucosido-Gluconsäure und die Maltose sind analog zusammengesetzt.

Diese beiden Glucosidosäuren entsprechen zwei von Hrn. Prof. E. Fischer dargestellten Verbindungen, der Maltobion- und Lactobionsäure [1]).

Es war nicht möglich, festzustellen, ob diese Verbindungen mit jenen identisch sind, da weder die ersteren, noch die letzteren krystallinische Körper sind, ebenso wenig wie ihre Salze, und es somit an scharf ausgeprägten Merkmalen fehlt. Wahrscheinlich liegt hier Stereoisomerie vor.

[1]) E. Fischer und J. Meyer, Ber. 1889, 362 u. 1941.

Experimenteller Teil.

Alkoholglucoside.

Methylgalactosid, $C_6H_{11}O_6 . CH_3 + H_2O$.

1 Teil Galactose wird in 1 Teil heissem Wasser gelöst und nach dem Erkalten langsam mit 8 Teilen frisch bereiteter methylalkoholischer Salzsäure unter Kühlen in einer Kältemischung versetzt.

Methylalkoholische Salzsäure erhält man durch Sättigen von Methylalkohol mit gasförmiger Salzsäure bei einer Temperatur unter 0^0.

Das klare Gemisch bleibt dann bei Zimmertemperatur so lange stehen, bis eine Probe desselben die Fehling'sche Lösung kaum mehr reduziert. Nach 2—3 Stunden ist dieser Punkt erreicht und die Flüssigkeit hat in dieser Zeit eine mehr oder minder dunkle Färbung angenommen. Sie wird nun in etwa das gleiche Volumen gut gekühltes Wasser eingetragen und sogleich mit angeschlemmtem, reinem Baryumcarbonat neutralisiert, darauf zur Zerstörung von Chlorhydrinen mit einer Lösung von Aetzbaryt alkalisch gemacht, ungefähr eine Stunde stehen gelassen und schliesslich Kohlensäure bis zur neutralen Reaktion eingeleitet.

Das Filtrat wird im luftverdünnten Raume möglichst konzentriert, wobei die Temperatur des äusseren Bades nicht über 50^0 steigen soll.

Es bleibt ein dicker Syrup, gemengt mit zum Teil krystallisiertem Chlorbaryum, zurück. Derselbe wird mit der etwa zehnfachen Menge absolutem Alkohol ausgekocht. Hierbei scheidet sich das Chlorbaryum als feste Masse ab. Da dieselbe hartnäckig Glucosid zurückhält, so muss sie mehrmals mit absolutem Alkohol verrieben und ausgekocht werden. Nach dem Eindampfen der klaren alkoholischen Lösung auf dem kochenden Wasserbade bleibt ein dickflüssiger Syrup zurück, der noch ziemlich viel Chlorbaryum enthält.

Derselbe wird zur Entfernung des letzteren in wenig Wasser aufgenommen, mit überschüssigem Silbersulfat behandelt, darauf das in

Lösung gegangene Silber mit Salzsäure und die Schwefelsäure mit Aetzbaryt quantitativ gefällt und das durch etwas Tierkohle entfärbte Filtrat im Vakuum unter denselben Bedingungen wie oben konzentriert. Der Rückstand fängt beim Erkalten sofort an zu krystallisieren.

Um das Methylgalactosid völlig rein zu erhalten, wird es nun aus heissem absolutem Alkohol umkrystallisiert.

Die Ausbeute an dem so gewonnenen analysenreinen Produkt betrug 25 pCt. der angewandten Galactose. Die Mutterlauge ergab nach dem Eindampfen eine zweite Krystallisation von etwa $2^1/_2$ pCt.

Der schliesslich zurückbleibende Syrup reduzierte die Fehlingsche Lösung sehr stark.

Das Galactosid krystallisiert, wie die Analysen zeigen, mit 1 Molekül Krystallwasser.

Die Verbrennung des wasserhaltigen Körpers gab folgende Zahlen:

I. 0.2146 g Substanz lieferten 0.3124 g CO_2 und 0.1474 g H_2O.
II. 0.2250 » » » 0.3244 » » » 0.1531 » »
III. 0.2391 » » » 0.3456 » » » 0.1604 » »

	Berechnet für $C_6H_{11}O_6 . CH_3 + H_2O$	Gefunden I.	II.	III.
C	39.62	39.77	39.39	39.41 pCt.
H	7.54	7.67	7.57	7.45 »

Zur Wasserbestimmung wurde der Körper im Vakuum zwischen 85—90° über Phosphorsäureanhydrid getrocknet.

I.

0.4492 g hatten nach 7 Stdn. 0.0194 g = 4.38 pCt. H_2O verloren.
» » » weiteren 9 » 0.0344 » = 7.66 » » »
» » » » 9 » 0.0386 » = 8.57 » » »
» » » » 3 » » » = » » » »

II.

0.3426 g hatten nach 3 Stdn. 0.0112 g = 3.26 pCt. H_2O verloren.
» » » weiteren 6 » 0.0186 » = 5.42 » » »
» » » » 9 » 0.0256 » = 7.47 » » »
» » » » 9 » 0.0280 » = 8.14 » » »
» » » » 4 » 0.0288 » = 8.40 » » »
» » » » 7 » 0.0296 » = 8.64 » » »
» » » » 7 » » » = » » » »

	Berechnet für $C_6H_{11}O_6 . CH_3 + H_2O$	Gefunden I.	II.
H_2O	8.49	8.57	8.64 pCt.

Die Verbrennung des wasserfreien Körpers endlich ergab folgende Zahlen:

I. 0.3130 g Substanz lieferten 0.4932 g CO_2 und 0.1943 g H_2O.
II. 0.2038 » » » 0.3210 » » » 0.1306 » »

Berechnet für $C_6H_{11}O_6 . CH_3$		Gefunden I.	II.
C	43.29	42.95	42.95 pCt.
H	7.21	6.90	7.12 »

Die Verbindung krystallisiert aus Alkohol in feinen Nadeln. Lässt man die alkoholische Lösung ganz langsam verdunsten, so erhält man schön ausgebildete Krystalle.

In Wasser ist der Körper sehr leicht löslich, schwer in kaltem Alkohol und fast unlöslich in Aether. Er schmeckt schwach süss. Bemerkenswert ist, dass schon durch geringe Verunreinigung die Löslichkeit der Verbindung erheblich steigt, wobei die Krystallisationsfähigkeit um so geringer wird.

Bei 105° beginnt der Körper zu sintern und bei 110° ist er geschmolzen. Der Schmelzpunkt des wasserfreien Körpers liegt zwischen 110—112°.

Die wässrige Lösung des Galactosids, welche 9.92prozentig war und das spezifische Gewicht 1.0296 hatte, drehte bei 20° im 2 dm-Rohr 33.38° nach rechts. Die spezifische Drehung beträgt somit:

$$[\alpha]_D^{20} = + 163.41°.$$

Birotation wurde nicht beobachtet.

Aehnlich wie beim Methylglucosid[1]) tritt auch beim Methylgalactosid nach kurzem Aufkochen mit Fehling'scher Lösung keine, beim längeren Kochen sehr schwache Reduktion ein.

Durch verdünnte warme Säuren wird das Galactosid in seine Komponenten zerlegt. Eine kleine Probe wurde mit der fünffachen Menge 5 prozentiger Salzsäure im kochenden Wasserbade erhitzt. Nach einer Stunde war die Menge des gebildeten Zuckers sehr beträchtlich. Die Galactose wurde durch Ueberführung in das charakteristische Phenylgalactosazon identifiziert. Zu dem Zwecke wurde die wässrige Lösung zunächst mit Natronlauge neutralisiert, darauf mit 50 pCt. Essigsäure angesäuert und mit einigen Tropfen Phenylhydrazin versetzt. Nach ½stündigem Erhitzen im kochenden Wasserbade hatte sich das in Wasser fast unlösliche Galactosazon ausgeschieden. Von demselben wurde nach vorherigem Umkrystallisieren

[1]) E. Fischer, Ber. 1893, 2407.

aus gewöhnlichem Alkohol unter Zusatz von etwas Tierkohle und Trocknen im Vakuumexsiccator der Schmelzpunkt bestimmt, welcher übereinstimmend mit der Beobachtung von E. Fischer[1]) gefunden wurde.

Emulsin dagegen ist ohne Wirkung auf das Methylgalactosid, wie folgender Versuch zeigt. 0.1 g Methylgalactosid wurde in 1 ccm Wasser gelöst und 0.03 g Emulsin hinzugefügt. Nach fünftägigem Stehen bei einer Temperatur zwischen 25 und 36° war nicht die geringste Wirkung nachzuweisen. Die Wirksamkeit des Emulsins wurde zuvor durch einen Kontrolversuch mit Amygdalin geprüft.

Auch das Verhalten gegen reingezüchtete Brauereihefe (Hefe Frohberg) wurde beobachtet[2]). 0.1 g Substanz wurde in 0.5 ccm Wasser gelöst und dazu 0.5 ccm sterilisierter Hefedecoct gegossen. Dieses Gemisch wurde in ein sterilisiertes Kölbchen von ungefähr 1 ccm Inhalt gebracht und das Ganze im Sterilisierapparat eine Stunde bei 100° stehen gelassen und darauf mit der Reinkultur geimpft. Das Kölbchen, dessen Hals in ein eingeschliffenes, doppelt gebogenes Röhrchen, das mit Barytwasser gefüllt war, auslief, blieb nun 3 Tage bei einer Temperatur von 25—30° stehen, ohne dass irgend welche Wirkung beobachtet wurde. Das Methylgalactosid unterscheidet sich mithin der Hefe gegenüber von dem Methylglucosid sehr scharf, welches nach der Beobachtung von E. Fischer und H. Thierfelder von derselben Hefeart verhältnismässig leicht vergohren wird[3]). Das wird erklärt durch das verschiedene Verhalten der beiden Stoffe gegen Invertin. Das Methylglucosid wird dadurch, wie E. Fischer schon angegeben hat, gespalten und der hierbei entstehende Traubenzucker unterliegt dann bei Anwesenheit der Hefe sofort der Gährung. Dagegen wird das Methylgalactosid unter den gleichen Bedingungen von dem Enzym nicht verändert, wie folgender Versuch zeigt.

0.1 g Substanz wurde in $^1/_2$ ccm Wasser gelöst und dazu etwa 5 Tropfen mit Wasser angeschlemmte Hefe[4]) gethan. Um eine Wirkung der in Wasser unlöslichen organisierten Fermentes zu verhindern, wurde noch ein Tröpfchen Chloroform hinzugefügt. Nach zwölfstündigem Stehen bei Zimmertemperatur und darauf folgendem zehnstündigem Erwärmen im Wasserbade bei 50° war keinerlei Wirkung wahrzunehmen.

[1]) Ber. 1884, 582.

[2]) Hrn. Dr. H. Thierfelder, mit dessen gütiger Unterstützung die Gährversuche ausgeführt wurden, sage ich meinen besten Dank.

[3]) Ber. 1894, 2034.

[4]) Dieselbe stammte aus der Presshefefabrik von Helbing in Wandsbeck-Hamburg.

Aethylgalactosid, $C_6H_{11}O_6 . C_2H_5$.

Diese Verbindung wird auf die gleiche Art wie die vorhergehende dargestellt.

20 g Galactose werden in 16 ccm heissem Wasser gelöst und unter Kühlen in Eiswasser langsam mit 160 g äthylalkoholischer Salzsäure gemischt. Letztere wird in analoger Weise wie die methylalkoholische Salzsäure bereitet. Nach etwa zweistündigem Stehen bei Zimmertemperatur nimmt das Gemisch eine rothbraune Färbung an und reduziert Fehling'sche Lösung fast gar nicht. Es wird nun in ungefähr das gleiche Volumen eiskaltes Wasser gegossen und sogleich mit angeschlemmtem Baryumcarbonat neutralisiert, mit einem Ueberschuss einer Aetzbarytlösung versetzt und die alkalische Flüssigkeit nach einstündigem Stehen schliesslich mit einem Kohlensäurestrom abgestumpft.

Nach dem Eindampfen des Filtrats im Vacuum aus einem nicht über 50° erwärmten Bade bleibt ein Gemisch von Chlorbaryum und einem dicken Syrup zurück, das wiederholt mit etwa der zehnfachen Menge absolutem Alkohol verrieben und ausgekocht werden muss. Die alkoholischen Filtrate hinterlassen nach dem Eindampfen einen Syrup, welcher eine ziemlich beträchtliche Menge Chlorbaryum enthält, das sich durch Alkohol von dem Glucosid nicht vollständig trennen lässt, weil es offenbar mit letzterem eine Verbindung bildet. Es wird daher der Syrup in wenig Wasser gelöst und zunächst mit angeschlemmtem, überschüssigem Silbersulfat geschüttelt, im Filtrat in Lösung gegangenes Silber mit Salzsäure, darauf mit Aetzbaryt die Schwefelsäure quantitativ gefällt und die wässerige neutrale Flüssigkeit im Vakuum bei 50° konzentriert.

Der rückständige Syrup wird nun in wenig absolutem Alkohol aufgenommen, worin er sich jetzt vollständig löst, und über Schwefelsäure gestellt.

Nach zwölf- bis fünfzehnstündigem Stehen ist der grösste Teil krystallinisch geworden. Die krystallinische Masse wurde mit etwas absolutem Alkohol angerührt und auf die Saugpumpe gebracht.

Die Ausbeute an der so gewonnenen Substanz im getrockneten Zustande betrug 3 g. Im Filtrat fiel nach längerem Stehen noch 1 g. Die Gesammtausbeute an dem noch nicht völlig reinen Produkt betrug somit 20 pCt. der angewandten Galactose. Beim abermaligen Umkrystallisieren dieses Produkts aus absolutem Alkohol ergaben 3 g nur 1.5 g völlig reine Substanz.

Ein grosser Teil des Galactosids wird offenbar durch die zu seiner Reindarstellung erforderlichen Operationen, namentlich beim

quantitativen Entfernen des Chlorbaryums, zerlegt, denn als Rückstand bleibt schliesslich ein die Fehling'sche Lösung stark reduzierender Syrup.

Die Verbrennung der bei 100° getrockneten Substanz ergab folgende Zahlen:

0.2270 g Substanz lieferten 0.3831 g CO_2 und 0.1598 g H_2O.

Ber. für $C_6H_{11}O_6 . C_2H_5$		Gefunden
C	46.15	46.02 pCt.
H	7.69	7.82 »

Auch im evakuierten Schwefelsäureexsiccator getrocknet, enthält es kein Krystallwasser.

Das Aethylgalactosid ist in Wasser ausserordentlich leicht löslich und ist daraus nur sehr schwer zum Krystallisieren zu bringen. Dagegen krystallisiert der Körper in reinem Zustande leicht aus absolutem Alkohol. Eine geringe Verunreinigung beeinträchtigt die Krystallisationsfähigkeit sehr stark. In Aether ist die Aethylverbindung ebenso wie die Methylverbindung des Galactosids fast unlöslich. Der Geschmack ist schwach süss.

Der Körper schmilzt zwischen 135 — 136° (138 — 139° corr.).

Die wässerige Lösung, welche 9.47 pCt. enthielt und das specifische Gewicht 1.0273 besass, drehte bei 20° im 2 dm-Rohr 34.78° nach rechts. Die spezifische Drehung beträgt somit: $[\alpha]_D^{20} = +178.75°$. Birotation wurde nicht beobachtet.

Im Uebrigen ist das Verhalten dieser Verbindung dasselbe wie das des Methylgalactosids. Fehling'sche Lösung wird durch den reinen Körper nicht reduziert, beim längeren Kochen tritt ganz schwache Reduktion ein.

Durch verdünnte Salzsäure wird das Aethylgalactosid in der Wärme in seine Bestandteile zerlegt. Auch hier wurde die Galactose nach einstündigem Erhitzen der Verbindung mit fünfprozentiger Salzsäure im kochenden Wasserbade durch das charakteristische Galactosazon identifiziert.

Invertin zeigte keine Wirkung und auch durch Bierhefe (Reinkultur, Hefe »Frohberg«) wurde es nicht vergohren.

Aethylglucosid, $C_6H_{11}O_6 . C_2H_5$.

Die Verbindung ist bereits von Hrn. Prof. E. Fischer vor etwa Jahresfrist in nicht ganz reinem, für die Analyse geeignetem Zustande erhalten und als identisch mit der von A. Gautier dargestellten Diglucose bezeichnet worden[1]). A. Gautier hat nämlich

[1]) Ber. 1893, 2410.

das Aethylglycosid in unreinem Zustande durch Einleiten von Salzsäure in die äthylalkoholische Lösung des Traubenzuckers zuerst dargestellt[1]), jedoch irrtümlicher Weise dasselbe als Diglucose von der Zusammensetzung $C_{12}O_{22}O_{11}$ aufgefasst. Er vermutete nicht, dass der Alkohol sich an der Verbindung beteiligt hatte, sondern nahm an, dass zwei Moleküle Glucose durch Austritt von Wasser zusammengegangen seien.

Diese Verbindung übertrifft durch ihre geringe Krystallisationsfähigkeit die beiden vorhergehenden um ein Bedeutendes, wodurch ihre Darstellung sehr erschwert wird.

10 g reine Glucose wurden in 5 ccm heissem Wasser gelöst, darauf in Eiswasser gekühlt und allmählich mit 60 g frisch bereiteter äthylalkoholischer Salzsäure gemischt. Letztere wird erhalten durch Einleiten von gasförmiger, mit Schwefelsäure gewaschener Salzsäure in absoluten Alkohol, bis zur Sättigung desselben. Während des Einleitens ist es erforderlich, den Alkohol in einer Kältemischung zu kühlen.

Als nach dreistündigem Stehen bei Zimmertemperatur das Gemisch eine dunkle Färbung angenommen hatte und eine Probe desselben Fehling'sche Lösung fast garnicht reduzierte, wurde es in das mehrfache Volumen Eiswasser gegossen, mit angeschwemmtem reinem Baryumcarbonat neutralisiert und das Filtrat im Vakuum eingedampft, wobei darauf geachtet wurde, dass die Temperatur des äusseren Bades nicht über 50^0 stieg.

Der Rückstand, ein Gemisch von krystallisiertem Chlorbaryum und einem dicken Syrup, welcher das Glucosid enthält, wurde mit dem mehrfachen Volumen warmem absolutem Alkohol ausgelaugt, wobei der grösste Teil des Chlorbaryums als feste Masse zurückbleibt. Diese wurde wiederholt mit warmem Alkohol verrieben, um das beigemengte Glucosid vollständig zu entziehen.

Der nach dem Konzentrieren der alkoholischen Lösung zurückbleibende Syrup wurde in der zehnfachen Menge absolutem Alkohol gelöst, mit dem gleichen Volumen absolutem Aether versetzt und die entstandene Trübung durch Schütteln mit etwas Tierkohle weggenommen. Nach dem Verdampfen des Filtrats blieb nun ein schwach gelber Syrup zurück, der mit der vierzigfachen Menge reinem Essigäther zwei- bis dreimal, jedesmal ungefähr eine Stunde, am Rückflusskühler ausgekocht wurde. Die ätherische Lösung hinterliess nach dem Abdestillieren des Essigäthers einen fast farblosen Syrup, der nach längerem Stehen im Schwefelsäureexsiccator eine

[1]) Bull. soc. chim. [2] 22, 145 (1874).

farblose, harte, amorphe Masse von äusserst hygroskopischen Eigenschaften bildete. Dieselbe wurde nochmals mit Alkohol und Aether behandelt und, nachdem im Filtrat der Aether und der grösste Teil des Alkohols abgedampft war, blieb der zurückbleibende dünnflüssige Syrup sechs Wochen über Schwefelsäure bei einer Temperatur von 12—15° stehen, nach welcher Znit er zu krystallisieren begann. Als nach einigen Tagen fast der ganze Syrup erstarrt war, wurde die Krystallmasse zwischen mehrere Lagen Filtrierpapier gebracht und etwa 12 Stunden lang in einem kühlen Raume unter die Presse gelegt. Das Fliesspapier wurde während dieser Zeit mehrmals gewechselt und schliesslich die abgepresste Krystallmasse mit kaltem, reinem Essigäther verrieben und nach dem Absaugen im evakuiertem Schwefelsäureexsiccator getrocknet. Die Ausbeute an der so gereinigten Substanz betrug 2 g. Zur Analyse wurde der Körper aus wenig heissem Essigäther, der über ausgeglühtem Kaliumcarbonat getrocknet worden war, umkrystallisiert. 2 g ergaben nur 0.5 g analysenreine Substanz.

Ist man einmal im Besitz einer geringen Quantität des reinen Körpers, so gestaltet sich die Darstellungsweise wesentlich einfacher.

Man kocht alsdann den durch Eindampfen der wässerigen Lösung im Vacuum und Auslaugen des Rückstandes mit absolutem Alkohol gewonnenen Syrup mit der 30—40 fachen Menge reinem und getrocknetem Essigäther unter Zusatz einer geringen Quantität absoluten Alkohols (ca. 1 ccm auf 200 ccm Essigäther) mehrmals aus. Nach dem Abdestillieren des Essigäthers wird der rückständige Syrup in wenig Alkohol gelöst und letzterer zum grössten Teile auf dem Wasserbade vertrieben. Setzt man zu dem Syrup, der in einem kühlen Raume und zur Abhaltung von Feuchtigkeit über Schwefelsäure im Exsiccator stehen bleiben muss, einige Kryställchen des reinen Methylglucosids zu, so beginnt derselbe nach einigen Stunden zu krystallisieren.

Die Ausbeute an dem abgepressten und getrockneten Produkt betrug 30 pCt., an der analysenreinen Substanz 11 pCt. des angewandten Traubenzuckers.

Die Verbrennung des aus Essigäther umkrystallisierten und im Vakuum über Phosphorsäureanhydrid getrockneten Körpers gab folgende Zahlen:

0.2288 g Substanz lieferten 0.3862 g CO_2 und 0.1618 g H_2O.

Ber. für $C_6H_{11}O_6 . C_2H_5$		Gefunden
C	46.15	46.03 pCt.
H	7.69	7.85 »

Das Aethylglucosid schmilzt bei 65°. Es ist in Wasser und Alkohol äusserst leicht löslich. An der Luft zerfliesst es in kurzer Zeit. In heissem Essigäther ist der reine Körper auch leicht löslich und krystallisiert daraus in nadelförmigen, zu Warzen vereinigten Krystallen. Die Krystallisation erfolgt jedoch nur bei Ausschluss der Feuchtigkeit. Auch eine geringe Verunreinigung genügt, um die Krystallisation zu verhindern.

Die wässerige Lösung, welche 9.47 pCt. enthielt und das spezifische Gewicht 1.0242 hatte, drehte bei 20° im 2 dm-Rohr 27.20° nach rechts. Die spezifische Drehung beträgt somit: $[\alpha]_D^{20} = +140.22°$. Birotation wurde nicht beobachtet.

Das Verhalten des reinen Aethylglucosids gegen Fehling'sche Lösung und warme verdünnte Mineralsäuren ist dasselbe, wie das der beiden vorhergehenden Verbindungen. Die Hydrolyse verläuft etwas schneller. Der Schmelzpunkt des charakteristischen Glucosazons, das aus dem abgespaltenen Traubenzucker dargestellt worden war, wurde bei 205°[1]) gefunden.

Von Invertin wird das Aethylglucosid zum Unterschiede von den zuerst angeführten Galactosiden gespalten. Der Versuch wurde genau in derselben Weise, wie beim Methylgalactosid angestellt. Beim zwölfstündigen Stehen bei Zimmertemperatur war bereits teilweise Spaltung erfolgt, nach achtstündigem Erwärmen auf 50° war der Körper fast vollständig zerlegt.

Dem entspricht das Verhalten gegen Bierhefe, durch welche das Aethylglucosid nach den von E. Fischer und H. Thierfelder gemachten Beobachtungen vergohren wird[2]).

Benzylarabinosid, $C_5H_9O_5 . CH_2 . C_6H_5$.

Hr. Prof. E. Fischer hat den Benzylalkohol mit der Glucose bereits kombiniert[3]), doch das Produkt zeigt nur sehr geringe Neigung zum Krystallisieren, weshalb es auch nicht in völlig reinem Zustande dargestellt werden konnte. Dagegen krystallisiert das Benzylarabinosid, welches in Wasser sehr schwer löslich ist, ausserordentlich leicht.

Zu seiner Darstellung werden 5 g fein gepulverte Arabinose mit 20 g Benzylalkohol übergossen, und dieses Gemisch in einer Stöpselflasche mit gasförmiger Salzsäure gesättigt, wobei Kühlen in einer Kältemischung erforderlich ist. Durch tüchtiges, 1 — 1½ Stunden dauerndes Schütteln des gesättigten Gemisches löst sich die Arabinose

[1]) Ber. 1884, 579.
[2]) E. Fischer und H. Thierfelder, Ber. 1894, 2034.
[3]) E. Fischer, Ber. 1893, 2410.

vollkommen klar im Benzylalkohol. Die Lösung nimmt allmählich eine rotbraune Farbe an.

Wenn nach zwei- bis dreistündigem Stehen bei Zimmertemperatur eine Probe derselben die Fehling'sche Lösung nicht mehr reduziert, wird sie in das mehrfache Volumen eiskaltes Wasser eingetragen und sofort mit angeschlemmtem Baryumcarbonat neutralisiert. Von letzterem und einem Teile des Benzylalkohols wird abgesaugt und im Filtrat der Rest des Benzylalkohols durch Ausäthern entfernt.

Die wässrige Lösung wird darauf im Vakuum zwischen 45 und 50° stark konzentriert. Der rückständige, mit krystallisiertem Chlorbaryum gemengte Syrup wird mit heissem absolutem Alkohol versetzt, wobei sich das Chlorbaryum als feste Masse abscheidet. Um der letzteren das Glucosid völlig zu entziehen, wird dieselbe drei- bis viermal mit heissem Alkohol ausgelaugt. Die alkoholische Lösung, auf dem kochenden Wasserbade eingedampft, giebt einen dicken Syrup, der bei längerem Stehen im evakuierten Schwefelsäureexsiccator krystallinisch erstarrt.

Die Ausbeute betrug 2 g oder 40 pCt. des angewandten Zuckers. Nach dem Umkrystallisieren aus heissem Wasser ergaben 2 g des noch nicht völlig reinen Körpers 1.5 g analysenreine Substanz.

Die Verbrennung des aus heissem Wasser umkrystallisierten und bei 100° getrockneten Körpers ergab folgende Zahlen:

0.2702 g Substanz lieferten 0.4540 g CO_2 und 0.1246 g H_2O.

Berechnet für $C_{12}H_{16}O_5$		Gefunden
C	69.00	59.75 pCt.
H	6.66	6.68 »

Das Benzylarabinosid schmilzt zwischen 169—170° (172—173° cor.) In kaltem Wasser und Alkohol ist es nur sehr wenig löslich. Es fällt bei mehrstündigem Stehen noch aus einer 1prozentigen wässrigen Lösung aus. In heissem Wasser und Alkohol ist es viel leichter löslich. Der Geschmack ist anhaltend bitter.

Die wässrige Lösung, welche 1.03 pCt. enthielt und das spezifische Gewicht 1.0013 hatte, drehte im 2 dm-Rohr 4.44° nach rechts. Die spezifische Drehung beträgt somit: $[\alpha]_D^{20} = + 215.20°$. Birotation wurde nicht beobachtet.

Die reine Verbindung reduziert alkalische Kupferlösung nicht. Durch verdünnte Säuren wird sie in ihre Komponenten zerlegt.

0.1 g Benzylarabinosid wurde mit 1 ccm fünfprozentiger Salzsäure in einem zugeschmolzenen Röhrchen im kochenden Wasserbade erhitzt. Nachdem die Substanz in Lösung gegangen war, begann die klare Flüssigkeit nach kurzer Zeit durch den abgespaltenen Benzylalkohol

sich zu trüben, der bei weiterem Erhitzen sich in Form eines Oeltropfens absetzte. Nach dreiviertelstündigem Erhitzen war die Spaltung beendet. Der Benzylalkohol wurde durch Ausäthern entfernt und die wässrige Lösung mit Natronlauge schwach alkalisch gemacht, mit 50prozentiger Essigsäure angesäuert und mit 2 Tropfen reinem Phenylhydrazin versetzt. Nach $^3/_4$ stündigem Erhitzen im kochenden Wasserbade war ein voluminöser gelber Niederschlag erschienen, der das von Kiliani näher beschriebene Osazon der Arabinose darstellte[1]). Er wurde aus heissem Wasser umkrystallisiert und schmolz nach dem Trocknen bei 159°.

Bei der Behandlung mit Invertin bei 50° wurde keine deutliche Spaltung beobachtet. Auch Bierhefe blieb ohne Wirkung.

Glucosido-Säuren.

Versucht man die Zucker mit den höherwertigen Alkoholen zu kombinieren, so stösst man auf grosse Schwierigkeiten, denn dieselben sind bei gewöhnlicher Temperatur meist feste Körper, und es fehlt an einem geeigneten Lösungsmittel, da Wasser und Alkohol etc. nicht anwendbar sind. Zusammenschmelzen ist auch nicht zulässig, weil bei der erhöhten Temperatur der Zucker durch die Salzsäure zerstört werden würde.

Dagegen ist die Reaktion bei den hochwertigen Säuren der Zuckergruppe, die bei gewöhnlicher Temperatur syrupförmig sind, durchführbar. Das Verfahren hierbei ist ein ziemlich kompliziertes, bedingt durch die Gefahr der Dextrinbildung bei einem nicht genügenden Ueberschuss der Säure und durch die Schwierigkeit bei zu grossem Ueberschuss der letzteren, den Körper in reinem Zustande aus dem Gemisch zu isolieren. Wegen der nahen Beziehungen zu den Hexobiosen sind namentlich die folgenden zwei Verbindungen zu beachten.

Glucosido-Gluconsäure, $C_6H_{11}O_6 . C_6H_{11}O_6$.

Diese Verbindung entspricht der von E. Fischer durch Oxydation von Maltose mit Brom erhaltenen Maltobionsäure[2]).

7 g reine, fein gepulverte und gesiebte Glucose werden mit 10 g Gluconsäure (etwa 95prozentig) ungefähr 1 Stunde auf dem kochenden Wasserbade erhitzt, nach welcher Zeit erstere sich vollkommen klar in letzterer löst.

Das Gemisch wird auf 40° abgekühlt und mit Salzsäuregas gesättigt, wobei beständiges Rühren mit dem Gasleitungsrohr erforder-

[1]) Kiliani, Ber. 1887, 345.

[2]) E. Fischer und J. Meyer, Ber. 1889, 1941.

lich ist. Durch zeitweiliges Kühlen in Eiswasser wird ein Steigen der Temperatur über 40° gehindert. Nach dem Sättigen nimmt der Syrup allmählich eine dunkle Farbe an.

Wenn nach mehrstündigem Stehen bei Zimmertemperatur sämtliche Salzsäure in dem gut verschlossenen Erlenmeyer absorbirt ist, wird der Syrup wiederum gesättigt und dies so oft wiederholt, bis keine Absorption des Salzsäuregases stattfindet. Nach sechstägigem Stehen bei Zimmertemperatur und öfterem Sättigen des Syrups mit gasförmiger Salzsäure war dieser Punkt erreicht und auch Fehling'sche Lösung wurde von dem Gemisch nicht mehr reduziert.

Der Syrup wird nun in etwa der fünffachen Menge eiskaltem Wasser gelöst und sogleich mit angeschlemmtem reinem Bleicarbonat neutralisiert.

Das Filtrat wird mit einem kleinen Ueberschuss verdünnter Schwefelsäure versetzt, vom ausgefallenen Bleisulfat filtriert und nun mit Silberoxyd das Chlor gefällt, in Lösung gegangenes Silber mit Salzsäure und schliesslich der Rest Schwefelsäure mittels Aetzbaryt quantitativ entfernt.

Das wässrige Filtrat, das durch Schütteln mit Tierkohle völlig farblos gemacht ist, wird im luftverdünnten Raume bei einer Temperatur des äusseren Bades von 50° stark konzentriert.

Um aus dem rückständigen Syrup die überschüssige Gluconsäure zu entfernen, wird derselbe mit viel Eisessig (etwa 200 ccm) versetzt, worauf sogleich ein flockiger Niederschlag ausfällt. Derselbe wird auf der Saugpumpe durch Nachwaschen mit absolutem Aether möglichst vom Eisessig befreit und sofort in den Vakuumexsiccator gebracht, da er an der Luft schon in kurzer Zeit zu zerfliessen beginnt. Nach längerem Stehen im evacuierten Schwefelsäureexsiccator ist der Niederschlag weniger hygroskopisch geworden und wird dann mit absolutem Aether verrieben und wiederum getrocknet. Die Ausbeute an diesem trockenen, amorphen Pulver betrug $2^1/_2$ g.

In dem essigsauren Filtrat fällt auf Zusatz von Aether gleichfalls ein flockiger Niederschlag, der in derselben Weise behandelt wird wie der erste. Er stellt das gleiche Produkt her, jedoch in weniger reinem Zustande. Die Ausbeute an letzterem Niederschlage betrug 1.8 g.

Zur Analyse wurde zunächst das auf Zusatz von Eisessig ausgefallene Produkt genommen, nachdem zuvor der Eisessig durch sorgfältiges Waschen mit absolutem Aether und darauf folgendes längeres Aufbewahren im evacuierten Schwefelsäureexsiccator bei Gegenwart von zerkleinertem Aetznatron fast vollst ändig beseitigt worden war Es wurde hierauf das Kalksalz dargestellt.

Die wässrige Lösung der Verbindung wird mit überschüssigem reinem Calciumcarbonat 20 Minuten gekocht. Das Filtrat giebt nach dem Konzentrieren in einer Platinschale auf dem kochenden Wasserbade einen Syrup, der im evakuierten Schwefelsäureexsiccator innerhalb zwei Tagen zu einer harten, weissen, nicht deutlich krystallisierten Masse erstarrt. Diese wurde fein gepulvert und bei 100° getrocknet.

Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

0.2360 g Substanz gaben 0.0172 g CaO und 0.0420 g $CaSO_4$.
0.1910 g Substanz gaben 0.2616 g CO_2 und 0.1001 g H_2O.

Berechnet für $(C_{12}H_{21}O_{12})_2Ca$		Gefunden
Ca	5.30	5.23 pCt.
C	38.19	37.35 »
H	5.57	5.82 »

Der zweite, auf Zusatz von Aether im essigsauren Filtrat gefallene Niederschlag ist, wie die Ca-Bestimmung zeigt, noch weniger rein als der erste.

0.2488 g Substanz lieferten 0.0228 g CaO und 0.0536 g $CaSO_4$.

Berechnet für $C_{12}H_{21}O_{12})_2Ca$		Gefunden
Ca	5.30	6.38 pCt.

Der grosse Ueberschuss an Ca rührt zweifellos von beigemengtem gluconsaurem oder auch essigsaurem Calcium her.

Beide Niederschläge reduzieren Fehling'sche Lösung erst nach der Hydrolyse, sind in Wasser sehr leicht löslich, in Alkohol und Aether dagegen unlöslich. Die wässrige Lösung derselben giebt mit zweifach-basisch-essigsaurem Blei und mit basischem Bleinitrat in Wasser nicht lösliche Niederschläge, wogegen die neutralen Salze in Wasser sehr leicht löslich sind.

Die Verbindung hat den angenehm säuerlichen Geschmack der Gluconsäure.

Von Invertin wird sie selbst bei 50° nur äusserst langsam angegriffen. Dem entspricht auch das Verhalten gegen Bierhefe (Hefe Frohberg), durch welche sie nicht vergohren wurde. Zu den beiden zuletzt angeführten Versuchen diente das Kalksalz der Verbindung.

Spaltung der Glucosido-Gluconsäure.

Wenn auch die Kohlenstoffbestimmung eine nicht unerhebliche Differenz aufweist, so wird doch durch nachfolgenden Versuch jeder Zweifel über die Zusammensetzung dieser Verbindung beseitigt.

0.1 g des Glucosids wurde mit 10 g fünfprozentiger Schwefelsäure eine Stunde in dem kochenden Wasserbade erhitzt, nach welcher Zeit die Hydrolyse beendet war.

Zum Nachweise der Spaltungsprodukte, des Traubenzuckers und der Gluconsäure wird die Flüssigkeit mit reinem Baryumcarbonat neutralisiert, kurze Zeit damit gekocht, das Filtrat in einer Platinschale auf dem kochenden Wasserbade stark konzentriert und dann mit heissem absolutem Alkohol vermischt, worauf der Traubenzucker grösstenteils in Lösung geht und das Barytsalz der Gluconsäure als schnell hart werdender Syrup zurückbleibt. Um die Trennung möglichst vollständig zu machen, wurde diese Operation noch zweimal wiederholt, und zwar mit 96prozentigem Alkohol.

Die alkoholische Lösung wurde vom Alkohol auf dem Wasserbade befreit, der zurückbleibende Syrup in Wasser aufgenommen, mit etwas Tierkohle aufgekocht und das farblose Filtrat im Polarisationsapparat untersucht. Durch die beobachtete Rechtsdrehung und ferner durch die Darstellung des charakteristischen Phenylglucosazons mit dem bei 205° liegenden Schmelzpunkte wurde der Traubenzucker identifiziert.

Um die Gluconsäure nachzuweisen, wurde der zurückgebliebene Syrup, das Barytsalz derselben, dessen Menge nach dem Trocknen 0.7 g betrug, in 2 ccm Wasser gelöst und mit $^1/_2$ g reinem Phenylhydrazin und $^1/_2$ g 50prozentiger Essigsäure versetzt. Nach einstündigem Erhitzen im kochenden Wasserbade war zunächst ein Teil des beigemengten Traubenzuckers als Glucosazon ausgefallen. Von letzterem wurde abgesaugt und das Filtrat auf ein Drittel seines Volumens eingedampft. Nach längerem Stehen war das charakteristische, in Wasser leicht lösliche Gluconsäurephenylhydrazid ausgefallen. Es wurde aus heissem Wasser unter Zusatz von etwas Tierkohle umkrystallisiert und schmolz bei der von E. Fischer beobachteten Temperatur[1]). Bei 195° begann es zu sintern und war bei 200° völlig geschmolzen.

Ausserdem wurde noch das charakteristisch krystallisierende Kalksalz der Gluconsäure dargestellt aus dem Baryumsalz durch quantitatives Ausfällen mit Schwefelsäure und spätere Neutralisation mit Calciumcarbonat.

Reduktion der Glucosido-Gluconsäure.

Die Vermutung, durch Reduktion der Glucosido-Gluconsäure ein Isomeres der Maltose zu erhalten, hat sich nicht bestätigt, denn es tritt Hydrolyse ein und wird fast ausschliesslich Traubenzucker gebildet.

8 g der Substanz wurden in 8 ccm Wasser gelöst und mit ungefähr 10 g Natriumamalgam in Portionen von 1 g versetzt und die

[1]) E. Fischer und F. Passmore, Ber. 1889, 2731.

Lösung durch Schwefelsäure schwach sauer erhalten. Nach Verbrauch des Amalgams wurde vom Quecksilber abgegossen, die Lösung mit Natronlauge schwach alkalisch gemacht, darauf mit 50prozentiger Essigsäure angesäuert und mit etwa 5 Tropfen reinem Phenylhydrazin versetzt. Nach einstündigem Erhitzen im kochenden Wasserbade hatte sich das in Wasser fast unlösliche Glucosazon ausgeschieden. Aus der verhältnismässig geringen Menge desselben und ferner aus dem Verhalten der vom Quecksilber abgegossenen Lösung gegen Fehling'sche Mischung geht hervor, dass die Verbindung nur schwer von Reduktionsmitteln angegriffen wird.

Galactosido-Gluconsäure, $C_6H_{11}O_6 . C_6H_{11}O_6$.

Die Galactosido-Gluconsäure entspricht der Lactobionsäure, welche E. Fischer durch vorsichtige Oxydation des Milchzuckers mit Brom erhielt[1]). Sie wird in derselben Art wie die vorher beschriebene dargestellt.

7 g reine, fein gepulverte Galactose wurden mit 10 g etwa 95prozentiger Gluconsäure auf dem kochenden Wasserbade so lange erhitzt, bis klare Lösung eintrat. Da das Gemisch, auf 40° abgekühlt, einen zähen Syrup darstellte, der das Sättigen mit gasförmiger Salzsäure unmöglich macht, wurden 2.1 ccm Wasser, d. i. 0.3 ccm Wasser auf 1 g Galactose, hinzugefügt.

Nun wurde das Sättigen mit Salzsäure bei einer Temperatur nicht über 35° vorgenommen und dasselbe so oft wiederholt, bis nach längerem Stehen bei Zimmertemperatur der Syrup kein Gas mehr absorbierte. Während des Einleitens wurde die Masse mit dem Gasleitungsrohr beständig tüchtig durchgearbeitet. So behandelt, hatte der Syrup nach vier Tagen eine tief dunkle Farbe angenommen und auch seine Fähigkeit, die Fehling'sche Lösung zu reduzieren, fast ganz verloren.

Er wurde nun in dem mehrfachen Volumen eiskaltem Wasser gelöst und sogleich mit angeschlemmtem reinem Bleiweiss neutralisiert, das Filtrat zur Freimachung der Salzsäure mit einem kleinen Ueberschuss verdünnter Schwefelsäure versetzt, darauf in der vom Bleisulfat abfiltrierten Lösung das Chlor mit angeschlemmtem Silberoxyd, in Lösung gegangenes Silber mit verdünnter Salzsäure und zum Schluss die noch vorhandene Schwefelsäure mittels Aetzbaryt quantitativ beseitigt.

Die klare und mit Tierkohle entfärbte wässrige Lösung wurde unter den bekannten Bedingungen im luftverdünnten Raume zum

[1]) E. Fischer und J. Meyer, Ber. 1889, 361.

dicken Syrup eingedampft. Auf Zusatz von überschüssigem Eisessig fiel ein flockiger Niederschlag. Von letzterem wurde nach dem Absetzen abgesaugt und darauf mit absolutem Aether tüchtig nachgewaschen. Diese Operation muss möglichst beschleunigt werden, da sonst der Niederschlag an der Luft syrupförmig wird. Durch längeres Trocknen im evakuierten Schwefelsäureexsiccator bei Gegenwart von zerstückeltem Aetznatron und wiederholtes Verreiben mit absolutem Aether verliert der Körper seine hygroskopischen Eigenschaften.

Die Ausbeute an diesem Niederschlage in völlig trockenem Zustande betrug 30 pCt. der angewandten Galactose, weitere 45 pCt. wurden durch Fällen mit Aether aus dem essigsauren Filtrat gewonnen.

Zur Analyse wurde auch hier das Kalksalz dargestellt. Es stellt gleichfalls eine spröde, nicht deutlich krystallisierte Masse dar, die sich leicht pulverisieren lässt.

Die Ca-Bestimmung und Verbrennung des bei 100° getrockneten Körpers gab folgende Zahlen:

0.2176 g Substanz lieferten 0.0180 g CaO und 0.0395 g $CaSO_4$.
0.2066 g Substanz lieferten 0.2824 g CO_2 und 0.1040 g H_2O.

Ber. für $(C_{12}H_{21}O_{12})_2Ca$		Gefunden
Ca	5.30	5.25 pCt.
C	38.19	37.28 »
H	5.57	5.57 »

Die Löslichkeitsverhältnisse dieser Verbindung sind dieselben, wie bei der vorhergehenden. Auch mit zweifach-basisch-essigsaurem Blei und mit basischem Bleinitrat giebt sie in Wasser unlösliche Niederschläge. Die Fehling'sche Lösung reduziert der reine Körper nur sehr schwach. Durch Erwärmen wird das Reduktionsvermögen ein sehr starkes, weil dabei die Verbindung in Galactose und Gluconsäure gespalten wird. Der Geschmack stimmt mit dem des vorigen Körpers überein. Von Invertin und Bierhefe wurde keinerlei Einwirkung beobachtet.

Spaltung der Galactosido-Gluconsäure.

Der reine Körper wird mit der zehnfachen Menge fünfprozentiger Schwefelsäure 1 Stunde im kochenden Wasserbade erhitzt, dann die Lösung mit reinem Baryumcarbonat neutralisiert, wobei dieselbe kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt wird. Das Filtrat mit etwas Tierkohle entfärbt, giebt nach dem Konzentrieren einen Syrup. Versetzt man denselben mit heissem gewöhnlichen Alkohol, so fällt der

gluconsaure Baryt als bald hart werdender Syrup aus, während die Galactose in Lösung bleibt. Zur möglichst vollständigen Trennung wurde diese Operation noch zweimal wiederholt. Aus dem Barytsalz wurde durch genaues Ausfällen mit Schwefelsäure und darauffolgendes Neutralisieren mit reinem Calciumcarbonat der charakteristisch krystallisierende gluconsaure Kalk dargestellt, dessen Calciumbestimmung folgende Zahlen gab:

0.1114 g Substanz gaben 0.0145 g CaO.

Ber. für $(C_6H_{11}O_7)_2Ca$		Gefunden
C	9.30	9.21 pCt.

Ausserdem wurde die Gluconsäure durch das Phenylhydrazid identifiziert.

Zum Nachweis der Galactose wurde die alkoholische Lösung eingedampft, der Rückstand in Wasser aufgenommen und durch Tierkohle entfärbt. Die wässrige Lösung zeigte im Polarisationsapparat Rechtsdrehung. Ueberdies wurde noch das Galactosazon dargestellt.

Nichtanalysirte Glucoside.

Nachfolgende Verbindungen gelang es nicht, in der für die Analyse erforderlichen Reinheit zu isolieren, was wohl hauptsächlich auf die äusserst geringe Krystallisationsfähigkeit zurückzuführen ist.

Alkoholglucoside.

Propylglucosid. Diese Verbindung wurde in derselben Weise wie das Aethylglucosid dargestellt. Aus der stark konzentrierten alkoholischen Lösung erfolgte keine Krystallisation. In der essigätherischen Lösung des Glucosids waren bei längerem Stehen über Schwefelsäure im kühlen Raume warzenförmige Gebilde von nicht deutlicher krystallinischer Structur ausgefallen. Dieselben bildeten nach der völligen Verflüchtigung des Essigäthers im Schwefelsäureexsiccator eine harte, amorphe Masse von äusserst hygroskopischen Eigenschaften, die bereits beim schnellen Pulverisieren zu zerfliessen begann. Die Fehling'sche Lösung reduziert sie nur schwach, sehr stark dagegen nach dem Invertiren.

Benzylglucosid. Dieser Körper wurde in der von Hrn. Prof. Fischer beschriebenen Weise[1]) dargestellt. Aus reinem Essigäther fielen nach längerem Stehen über Schwefelsäure kleine sphärische Krystalle, die an der Luft äusserst zerfliesslich sind. Zwei Verbrennungen der im Vakuum über Phosphorsäureanhydrid bis zur Gewichts-

[1]) E. Fischer, Ber. 1893, 2410.

konstanz getrockneten Verbindung ergaben 1 und 2 pCt. Kohlenstoff zu wenig.

	Berechnet für $C_6H_{11}O_6 . CH_2C_6H_5$	Gefunden I.	II.
C	57.77	56.60	55.66 pCt.
H	6.66	6.71	6.76 »

Glyceringlucosid. 1 Teil fein gepulverter Traubenzucker und 2 Teile Glycerin wurden im kochenden Wasserbade bis zur klaren Lösung des ersteren erhitzt. Das Gemisch wurde unter Kühlen in Eiswasser mit Salzsäure gesättigt und dies so oft wiederholt, bis Fehling'sche Lösung nicht mehr reduziert wurde, welcher Punkt nach vier Tagen erreicht war. Die weitere Behandlung des Syrups war völlig analog der beim Methyl- und Aethylgalactosid beschriebenen. Doch muss hier das Auslaugen des Chlorbaryums mit absolutem Alkohol sehr oft wiederholt werden, da dasselbe ausserordentlich hartnäckig die organische Substanz zurückhält.

Zur Entfernung des überschüssigen Glycerins wurde der von allen anorganischen Bestandtheilen befreite Syrup in wenig absolutem Alkohol gelöst und vorsichtig mit Aether versetzt, worauf das Glycerin sich teilweise als milchiger Niederschlag ausschied. Ausserdem war ein dicker Syrup, das Gemisch von Glycerin und Glucosid, ausgefallen. Die milchige Flüssigkeit wurde abgegossen und der zurückbleibende Syrup wiederum in Alkohol gelöst und mit Aether gefällt. Diese Operation wurde mehrmals wiederholt, um das Glycerin möglichst zu entfernen.

Das so gereinigte Produkt stellt nach mehrwöchentlichem Stehen über Schwefelsäure einen schwach gelb gefärbten Syrup dar, der die Fehling'sche Lösung erst nach dem Invertiren reduziert, in Wasser und Alkohol leicht und in Aether unlöslich ist.

Glucosido-Säuren.

Arabinosido-Gluconsäure. Werden 5 g Arabinose und 10 g Gluconsäure unter Zusatz von 1 g Wasser im kochenden Wasserbade erhitzt, bis klare Lösung eingetreten ist und das Gemisch unter den bekannten Bedingungen wiederholt mit Salzsäuregas gesättigt, so verliert es nach ungefähr 48 Stunden sein Reductionsvermögen.

Die weitere Verarbeitung war genau dieselbe wie bei der Galactosido-Gluconsäure.

Doch gelang es nicht, das Glucosid auch nur in annähernd reinem Zustande zu erhalten, da es auf Zusatz von Eisessig nicht flockenförmig wie die Galactosido-Gluconsäure, sondern als zäher Syrup ausfällt.

Ein verhältnismässig reines Produkt wurde erzielt durch wiederholtes Ausfällen des gereinigten Syrups aus der sehr konzentrierten wässrigen Lösung mit absolutem Alkohol. Nach dem Trocknen stellt der Syrup eine harte, amorphe Masse dar, die sich leicht pulverisieren lässt. Diese Verbindung ist ziemlich leicht spaltbar, schon durch die zu ihrer Reinigung vorgenommenen Operationen wurde sie zum Teil zerlegt.

Glucosido-Glycolsäure. 4 g Traubenzucker und 8 g Glycolsäure wurden im kochenden Wasserbade zusammengeschmolzen.

In die klare Schmelze wurde unter Kühlen in kaltem Wasser gasförmige Salzsäure bis zur Sättigung eingeleitet. Nach 6tägigem Stehen und wiederholtem Sättigen mit Salzsäure reduzierte eine Probe des Gemisches nur schwach die Fehling'sche Lösung.

Zur Entfernung der überschüssigen Glycolsäure wurde der gereinigte Syrup wiederholt in Alkohol gelöst und mit Aether gefällt. In feuchtem Zustande ist der flockige Niederschlag äusserst zerfliesslich. Nach dem Trocknen im Vakuumexsiccator stellt er eine harte, amorphe, leicht pulverisierbare Masse dar, die ein Gemisch des Glucosids mit Glycolsäure ist. Zur Analyse wurde das Barytsalz der Verbindung dargestellt. Die Ba-Bestimmungen gaben einige Prozente zuviel. Fehling'sche Lösung wird erst nach dem Invertiren reduziert.

Behandelt man den rohen Syrup direkt mit Alkohol und Aether zur Entfernung der überschüssigen Glycolsäure und auch der Salzsäure, so kommt man zu demselben Produkt; doch ist die Ausbeute eine bedeutend bessere.

Glucosido-Glycerinsäure. 1 Teil Traubenzucker und 3 Teile Glycerinsäure wurden im kochenden Wasserbade erhitzt, bis klare Lösung eintrat.

Das Gemisch wurde unter den bekannten Bedingungen mit Salzsäure gesättigt und darauf in derselben Weise wie die vorhergehenden Verbindungen behandelt.

Der schliesslich zurückbleibende, gereinigte Syrup wurde mit etwa dem gleichen Volumen absoluten Alkohols versetzt, worin er sich klar löste. Auf Zusatz der 30fachen Menge absoluten Aethers erfolgte eine milchige Trübung der Lösung und Ausfallen eines syrupförmigen Niederschlages. Die milchige Lösung wurde abgegossen, der rückständige Syrup mit etwas absolutem Aether behandelt und dann längere Zeit im evakuierten Schwefelsäureexsiccator aufbewahrt. Nach dem Trocknen bildet er eine harte, amorphe, schneeweisse Masse von hygroskopischen Eigenschaften, die nun in Alkohol fast unlöslich ist.

Um die Glycerinsäure möglichst zu entfernen, wurde sie mit absolutem Alkohol verrieben und dann in das Barytsalz verwandelt. Die Ba-Bestimmung ergab auch hier einige Prozente zuviel.

Anhangsweise sei hier noch eine Verbindung erwähnt, die bei dem Versuche, das Mentholglucosid darzustellen, erhalten wurde. Lässt man Acetochlorhydrose auf Menthol einwirken, so erhält man nicht das erwartete Mentholglucosid, sondern eine Verbindung, die wie die Verbrennung und Spaltung derselben zeigt, als eine Acetylverbindung einer Hexobiose aufgefasst werden kann. Die Verbrennung stimmt auf eine

Diacetylsaccharose, $C_{12}H_{20}O_{11}(C_2H_3O)_2$.

10 g Acetochlorhydrose und 40 g Menthol wurden in 15 g absolutem Aether gelöst und die klare Lösung in einer Stöpselflasche bei einer Temperatur unter 0° mit gasförmiger Salzsäure gesättigt.

Nach zweitägigem Stehen bei Zimmertemperatur wurde zu dieser Lösung ein Gemisch von 36 g absol. Aether mit 1 g Wasser hinzugefügt und das Ganze tüchtig umgeschüttelt. Nach weiteren 4 Tagen war ein pulverförmiger Niederschlag ausgefallen. Derselbe wurde auf die Saugpumpe gebracht, mit absol. Aether tüchtig nachgewaschen und sogleich in den Exsiccator gestellt, da er an der Luft äusserst leicht zerfliesst. Er bleibt solange im evakuierten Schwefelsäureexsiccator stehen bei Gegenwart von Natronkalk, bis fast sämtliche Salzsäure entfernt ist, wonach er auch aufhört, hygroskopisch zu sein.

Das Filtrat wurde wiederum mit 1 ccm Wasser versetzt und blieb 3 Tage stehen, nach welcher Zeit eine grössere Quantität des pulverförmigen Niederschlages ausgefallen war. Die letzte Operation wurde im ganzen viermal wiederholt. Die Gesamtausbeute an dem nach 12 Tagen ausgefallenen Niederschlage betrug 4 g. Bei weiterem Stehen der ätherischen Lösung war die Abscheidung minimal. Es wurde beobachtet, dass bei Abwesenheit von Menthol ein ähnliches Produkt ausfällt, doch in so geringer Quantität, dass es nicht untersucht werden konnte.

Zur Reinigung wurde der Niederschlag mit der hundertfachen Menge absol. Alkohols gekocht, worin ein kleiner Teil löslich ist. Durch Eindampfen des alkoholischen Filtrats fiel dieser als gelbliches Pulver aus. Er reduzierte Fehling'sche Lösung erst nach dem Invertieren.

Die Verbrennung des im Vakuum bei 60° über Phosphorsäureanhydrid getrockneten Körpers gab folgende Zahlen:

0.1760 g Substanz lieferten 0.2901 g CO_2 und 0.1018 g H_2O.

Ber. für $C_{12}H_{20}O_{11}(C_2H_3O)_2$		Gefunden
C	45.07	44.94 pCt.
H	6.10	6.42 »

Der in Alkohol unlösliche Teil, der dasselbe Verhalten gegen Fehling'sche Lösung zeigte, wurde in wenig Wasser gelöst, die Lösung mit Tierkohle entfärbt und dann im Vakuum zwischen 45° und 50° konzentriert, der rückständige Syrup mit absol. Alkohol gefällt und die alsbald erstarrte Masse pulverisiert, wie oben getrocknet und verbrannt.

0.1765 g Substanz lieferten 0.2918 g CO_2 und 0.1018 g H_2O.

Ber. für $C_{12}H_{20}O_{11}(C_2H_3O)_2$		Gefunden
C	45.07	45.09 pCt.
H	6.10	6.40 »

Spaltung der Acetylverbindung.

Von dem in Alkohol unlöslichen Teile wurde 1 g mit 5 g 5proz. Schwefelsäure eine Stunde lang am Rückflusskühler gekocht, wobei deutlich der Geruch nach Essigsäure auftrat. Die Lösung wurde darauf nach vorherigem Verdünnen mit Wasser abdestilliert und im Destillat die Essigsäure durch das charakteristische Silbersalz nachgewiesen.

Um den Zucker zu isolieren, wurde 1 g desselben Produktes mit 10 g 10proz. Barytlösung auf dem kochenden Wasserbade eine halbe Stunde lang erhitzt, darauf mit verdünnter Schwefelsäure Baryum quantitativ gefällt und das Filtrat im Vakuum zwischen 45 und 50° eingedampft. Der rückständige Syrup reduzierte Fehling'sche Lösung erst nach dem Invertieren. Zur völligen Reinigung wurde er aus der wässrigen Lösung mit absolutem Alkohol gefällt und stellte nach dem Trocknen ein schwach gelb gefärbtes amorphes Pulver dar, das einen ziemlich erheblichen Aschengehalt aufwies. Im Destillat konnte das Silbersalz der Essigsäure durch Schütteln mit Silberoxyd dargestellt werden.

Es gelang somit, vier krystallisierte Alkoholglucoside, das Methyl- und Aethylgalactosid, das Aethylglucosid und Benzylarabinosid darzustellen. Amorph, aber in annähernd reinem Zustande wurden die Verbindungen der Gluconsäure mit Glucose und Galactose erhalten, gleichfalls amorph, jedoch nicht ganz rein wurden gewonnen das Propyl-, Benzyl- und Glyceringlucosid, ferner die Arabinosido-Gluconsäure, die Glucosido-Glycolsäure und die Glucosido-Glycerinsäure. Dagegen war es nicht möglich, ein Glucosid des Menthols darzustellen.

Vorstehende Arbeit wurde im I. chemischen Laboratorium der Universität Berlin am Anfange des Wintersemesters 1893/94 begonnen und in dem darauf folgenden Sommersemester zu Ende geführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, auch an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Hrn. Prof. Dr. E. Fischer, für das grosse Wohlwollen und die wertvollen Ratschläge, durch die er meine Arbeit gefördert hat, meinen innigsten Dank auszusprechen.

Thesen.

I.

Die Molekularformel des Calomels im festen Zustande ist nicht $HgCl$, sondern Hg_2Cl_2.

II.

Der stereochemischen Auffassung des Gährprozesses kommt die grösste Wahrscheinlichkeit zu.

III.

Auch im festen Aggregatzustande können chemische Prozesse stattfinden.

Vita.

Natus sum Leo Victor Erdmann Beensch in vico Posnanio, qui vocatur Teklinow, die VII mensis Octobris a. MDCCCLXIX patre Leopoldo, matre Amalia, e gente Friebe, quam superstitem gaudeo, cum patrem praematura mors eripuerit a. MDCCCLXXXVIII.

Fidei addictus sum evangelicae.

Frequentavi gymnasium oppidi Austriaci Bielitz inde ab a. MDCCCLXXXI ibique autumno a. MDCCCLXXXX testimonium maturitatis assecutus sum. Deinde civis almae matris Fridericae Guilelmae Berolinensis inscriptus sum studiisque me dedi per octo semestria chemicis, physicis, mineralogicis, philosophicis.

Docuerunt me viri illustrissimi:

Biedermann, Blasius, Du Bois-Reymond, Döring, E. Fischer, Fock, Friedheim, Gabriel, de Hofmann (†), C. Klein, Kundt (†), Landolt, Liebermann, Marckwald, Orth, Paulsen, Pringsheim, Schmoller, Schwendener, Tiemann, Zeller.

Exercitationibus chemicis, physicis, mineralogicis in laboratoriis interfui virorum praeclarissimorum:

de Hofmann, Landolt, E. Fischer, Kundt, C. Klein

Quibus omnibus viris, optime de me meritis, gratias habeo quam maximas semperque habebo.